

**UB Braunschweig**

**84**



2231-508-7

# Sammelkasten

Heber eine einfache Methode

zur

schnellen Nachweisung des Blei's und Kupfers

in Gläsern und Emailen

und

sicheren Unterscheidung grüner und rother Farbengläser.

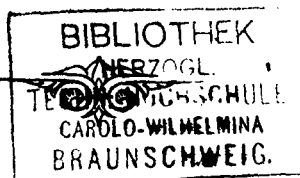
81  
Mittheilung

aus dem

chemisch-technischen Laboratorium für Glasindustrie

Dr. Max Müller,

Braunschweig.



8.

Separat-Abdruck

aus Nr. 30 und 31 des „Sprechsaal“, Jahrgang 1880.

85.



Die Analyse des Glases, d. h. die genaue Ermittlung der Bestandtheile der Qualität und Quantität nach, ist eine mühsame und zeitraubende Arbeit, deren exacte Durchführung einen erfahrenen Chemiker beansprucht. Es würde wenig Zweck haben, einem zumeist aus empirischen Glastechnikern bestehenden Leserkreise gegenüber die üblichen Methoden besprechen zu wollen, welche die genaue Ermittlung der Bestandtheile des Glases ermöglichen, wohl aber darf ich hoffen, einige Anerkennung zu finden durch Mittheilung einfacher, leicht auszuführender Verfahren, welche mit Sicherheit die An- oder Abwesenheit des einen oder anderen Körpers im Glase, ja zuweilen sogar die ungefähre Menge desselben erkennen lassen.

Es kommt häufig vor, daß es dem Glastechniker von großem Interesse ist, zu wissen, ob ein vorliegendes Glas Bleiorxyd enthält oder nicht und ob der Procentgehalt desselben gering oder bedeutend ist.

Dem geübten Auge ist es zwar leicht, in Farbengläsern das zum Färben verwandte Metalloxyd zu erkennen, aber für viele Personen sind einfach anzustellende Proben, welche eine schnelle und sichere Ermittlung desselben gestatten, sehr erwünscht.

So hat es in vielen Fällen größeren Werth, schnell erfahren zu können, ob die grüne Farbe eines Glasflusses durch Chromoxyd oder Kupferoxyd erzeugt wurde. Kupferoxyd färbt harte, aus Kieselsäure, Alkali und Kalk oder Bleiorxyd zusammengesetzte Gläser grün, die sogen. Alabastergläser, welche fast nur Kieselsäure und Alkali enthalten, oder sehr basische Glasflüsse (Emaillen), aber blau oder blaugrün. Wird nun in einem blaugrünen, harten, z. B. Flaschenglase, die Gegenwart von Kupfer nachgewiesen, so ist damit dargethan, daß das Glas einem Gemische von Kupfer- und Kobaltoxyd seine Färbung verdankt, während die Anwesenheit namhafter Mengen Kupferoxyd in blauen Alabastergläsern oder Emaillen beweist, daß zur Färbung allein oder doch hauptsächlich Kupferoxyd verwandt wurde.

Noth werden Gläser hauptsächlich durch Kupfer und Gold gefärbt, die als solche, wie der Verf. und Ebell nachgewiesen haben, vom Glase mit prachtvoll rother Farbe gelöst werden. Dem nur mittelmäßig geübten Auge ist es zwar leicht, die violettrothe Färbung der Goldgläser von der scharlachrothen der Kupfergläser zu unterscheiden; nach dem von mir unten angegebenen Verfahren gelingt die Erkennung aber leicht und sicher und ergibt zugleich auch die Gegenwart oder Abwesenheit des Bleiorxyds in dem gefärbten Glase.

Die Methode, welche ich hier besprechen will, basiert auf dem verschiedenen Verhalten der in Frage stehenden Gläser gegen die Stich-

flamme des Gebläses oder Löthrohrs. Man bedarf zu der einfachen leicht verständlichen Manipulation keiner chemischen Reagentien; das einzige Hilfsmittel besteht in einem Apparate, mit welchem man eine größere Stichtlamme zu erzeugen vermag, die heiß genug ist, ein kleines Stückchen Glas zur Erweichung zu bringen.

Wenn Gas zur Verfügung steht, der bedient sich der jedem Chemiker bekannten Gebläselampe mit Blasebalg, im anderen Falle genügt die Stichtlamme des Löthrohrs. Die Manipulation erfordert aber hier einige Übung und es ist daher für den mit dem Löthrohre nicht Geübten besser, sich eines kleinen, von mir zu diesem Zwecke mit Erfolg angewandten Apparates zu bedienen. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einem kleinen Blechgefäße, welches an zwei entgegengesetzten Seiten einen engen und einen weiteren röhrenförmigen Ansatz trägt. Der Apparat ist mit porösen Substanzen gefüllt, die durch eine größere Oeffnung von Zeit zu Zeit mit Petroleumäther, einem sehr leicht flüchtigen brennbaren Körper getränkt werden. Man stellt nun vor die enge Ausgangsoffnung des in beschriebener Weise vorbereiteten Blechgefäßes eine brennende Spirituslampe so auf, daß die Spitze gerade vor die Flamme etwas über den Docht zu stehen kommt. An den erwähnten weiteren Röhrenansatz wird ein Gummischlauch befestigt und durch diesen, entweder mit einem kleinen Blasebalg, oder in richtiger, continuirlicher Weise mit dem Munde ein gleichmäßiger, nicht zu starker Luftstrom eingeführt. Die Luft sättigt sich mit den Dämpfen des Petroleumäthers und erzeugt, durch die Flamme der Spirituslampe geblasen, eine sehr heiße, den Zwecken durchaus genügende Stichtlamme.

Gläser verschiedener Zusammensetzung zeigen nun, wenn kleine Splitterchen hiervon längere Zeit in der genannten Stichtlamme weich erhalten oder zu einem Kügelchen zusammengeschmolzen werden, ein so auffällig verschiedenes Verhalten, daß sich werthvolle Schlaglichter über die Zusammensetzung aus diesem einfachen, kaum nennenswerthe Zeit in Anspruch nehmenden Versuche ergeben.

Besonders groß ist der Unterschied zwischen bleifreien und bleihaltigen Gläsern, Emailen &c. Die Erscheinungen gestatten sogar in vielen Fällen einen annähernden Schluß auf die Menge Bleiorxyd dem Procentgehalte nach.

Hält man ein Stückchen bleifreies ungefärbtes Glas, etwa von der Größe einer großen Linse, indem man dasselbe an das Ende eines kleinen Glasstäbchens festschmilzt, ca. 1—2 Minuten in die Stichtlamme, so bemerkt man an dem zu einem Tröpfchen zusammengeschmolzenen Glase nach dem Erkalten keinerlei Veränderung. Wurde jedoch bleihaltiges Glas in derselben Weise behandelt, so findet man nach dem Erkalten die Oberfläche mit einem schwarzen, oft in Regenbogenfarben schillernden Ueberzuge bedeckt. Aus der Intensität der Schwärzung ist, wenn das Glas nicht zu kurze Zeit der Wirkung der Flamme ausgesetzt wurde, annähernd ein Schluß auf die Menge Bleiorxyd, die in dem Glase ist, zu ziehen.

Gläser von hohem Bleigehalte schwärzen sich meist stark und der Glastropfen, gegen das Licht gehalten, erscheint vollkommen undurchsichtig. Mit abnehmender Bleiorxydmenge wird auch die Färbung schwächer, bei

einem Gehalte von nur wenigen Procenten gewinnt der nur oberflächlich gefärbte Tropfen mehr und mehr an Durchsichtigkeit. Enthält das Glas nur Bruchtheile von Procenten, dann resultirt keine deutliche Schwärzung mehr, sondern der Tropfen überzieht sich mit einem düsteren Schleier; die dünne Schicht hat jedoch bei hinreichender Weichheit des Glases nicht genug Cohäsion und so sieht man deutlich während des Glühens wie der Schleier zerreißt und sich zu dunkeln Wolken zusammenballt, eine Erscheinung, welche die Empfindlichkeit der Reaction noch bedeutend erhöht. Es gelang mir so, in einem Cylinderglase die darin enthaltene Menge von  $\frac{1}{4}$  Proc. Bleiorxyd noch deutlich nachzuweisen. Verschieden zusammengesetzte Gläser, die aber procentisch die gleiche Menge Bleiorxyd enthalten, schwärzen sich nicht immer gleich stark. Harte Gläser von ca. 7 Procent Bleiorxyd überziehen sich oberflächlich mit einer fatten grauen Haut, während weiche Gläser intensive Schwärzung erkennen lassen.

Die besprochene Schwärzung rührt von ausgeschiedenem metall. Blei her, welches in Form unendlich feiner, mikroskopisch aber deutlich wahrnehmbarer Tröpfchen von der Glasmasse eingehüllt wird. Das Blei entsteht aus dem bleiorxydhaltigen Glase durch die reducirende Wirkung der Flamme. Es ist auffällig, daß die besprochene Schwärzung des Glases, also die Reduction des Bleiorxyds zu metallischem Blei, durch die oxydirendste Flamme, ja durch die äußerste Spitze des Knallgasgebläses hervorgerufen werden kann. Die auffällige Erscheinung findet aber ihre einfache Erklärung, wenn man bedenkt, daß eine Flamme, so lange sie als solche dem Auge bemerkbar ist, noch unverbrannte, also reducirende Körper enthält. Diese bewirken die Ausscheidung des metallischen Blei's, welches, wenn einmal entstanden, sofort von der flüssigen Glasmasse eingehüllt und dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffs entzogen wird. Läßt man über einem Tröpfchen bereits geschwärzten Glases ein Stückchen Soda oder Potasche zergehen, bewirkt man also an der Oberfläche die Bildung eines sehr leichtflüssigen beweglichen Glases, welches die Oberfläche stets wechselt und daher das ausgeschiedene Blei nicht dauernd zu umschließen vermag, so verschwindet die Schwärzung in der Stichtlamme des Gebläses schnell und ist nur schwer und unvollständig wieder zum Vorschein zu bringen.

Es bietet also keine Schwierigkeit, ein Glas auf Bleigehalt zu untersuchen, und bei einiger Uebung die Menge desselben annähernd zu schätzen. In gleicher Weise lassen sich auch Emailen, Glasuren etc. prüfen und hier gewinnt die Reaction eine nicht untergeordnete practische Bedeutung.

Die Stichtlamme des Gebläses übt Bleigläsern gegenüber eine reducirende Wirkung aus, Binnorxydgläser aber, und auch die hiermit dargestellten weißen Emailen und Glasuren, verändern sich unter gleichen Verhältnissen nicht. Um also beispielsweise die Glasur eines Kochgeschirres, die ja frei von Bleiorxyd sein soll, auf Bleigehalt zu untersuchen, braucht man nur eine Probe entsprechend zu erhizen und kann bei nicht eintretender Schwärzung der Abwesenheit des giftigen Bleiorxyds gewiß sein.

Die besprochene, zur Nachweisung von Blei in Gläsern, Emailen u. d. d. Reaction kann noch wesentlich verschärft werden, wenn man in etwas anderer als bisher angegebener Weise operirt.

Anstatt eine Probe Glas im Gebläse zu behandeln, kann man auch das zu untersuchende Object in ein Glasrohr von ca. 6—7 mm innerer Weite bringen und durch eine darunter gestellte Gas- oder Spirituslampe auf Rothgluth längere Zeit erhitzen. Während der Dauer der Erhitzung leitet man durch das genügend unterstützte Glasrohr einen langsamen Strom irgend eines reducirenden Gases, am bequemsten gewöhnliches Leuchtgas oder Wasserstoff. Bei vorhandenem Bleigehalte tritt auch hier die Schwärzung in intensiver Weise auf. Enthält das Glas oder die Emaille kein Bleioryd, aber Zinnorhd, so resultirt oberflächlich ein schwärzlicher metallischer Reflex, der aber bei Behandlung der Probe mit der directen Gebläseflamme wieder verschwindet, bez. bei einer anderen Probe gar nicht zum Vorschein kommt. Man hat also hier ein höchst einfaches Mittel, bleiorhdfreie Zinnorhd-Emailen oder -Gläser von bezw. Kryptolith-Emailen oder -Gläsern zu unterscheiden.

Ferner gestattet diese Art der Manipulation noch das Erkennen von Einzelheiten, die auf dem Wege der chemischen Analyse überhaupt nicht zu ermitteln sein würden.

So werden z. B. Emailen, besonders Glasuren für Kochgeschirre, in mehreren verschieden zusammengesetzten Schichten auf die betreffenden Metalle aufgetragen. Ein Splitterchen solcher Emaille zeigt nach dem Behandeln im Glasrohr — man leite hier die Hitze so, daß keine Schmelzung eintritt —, welche Schicht bleifrei und ist der Unterschied im Bleigehalte der verschiedenen Schichten ein größerer, auch Differenzen in der Färbung und zugleich die Stärke der Lagen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß die bleifreien Glasuren der Kochgeschirre vielfach über einer bleihaltigen sogen. Grundemaille liegen, es daher besser ist, die Prüfung auf Bleigehalt solcher Emailen stets im Glasrohr vorzunehmen. —

Wie vorzügliche Dienste diese Reaction zuweilen leistet, will ich noch an einem schlagenden Beispiele erwähnen. — Es war mir vor längerer Zeit daran gelegen, zu wissen, ob zwei mit einander verbundene Gläser mit Hülfe eines bleihaltigen Flusses gekittet waren. Ein Splitterchen der vereinigten Gläser im Glasrohr im Leuchtgasströme erhitzt, ergab an der Trennungslinie einen feinen schwarzen Strich, der deutlich den Bleigehalt des Verkittungsmittels bewies.

Grün können Glasflüsse durch einen Zusatz von Eisenorhd, Uranorhd, Chromorhd und Kupferorhd gefärbt werden. Die Eisen- und Uranfarbe ist nicht zu verkennen, schwerer schon hält es, eine Prognose auf Kupfer- oder Chromfärbung abzugeben.

Auch hier wieder leistet die Gebläseflamme vortreffliche Dienste und ermöglicht die Unterscheidung in sicherer und schneller Weise.

Chrom-, auch Eisen- und Urangläser verändern sich in der Gebläseflamme nicht, während das Kupferorhd des Glases in derselben Weise

Bibl. d. tu.  
Braunschweig

zu Metall reducirt wird, wie das Bleiorxyd in den Bleigläsern. Allerdings erfolgt die Reduction des Kupferoxyds zu metallischem Kupfer nur gut und sicher in dem inneren reducirenden Theile der Flamme, nur schwer und unsicher in der äußeren Spitze.

Erhitzt man ein Stückchen durch Kupferoxyd grün gefärbtes (oder durch den gleichen Körper blau gefärbtes Alabasterglas, Emaille u.) Glas in dem reducirenden Theil der Gebläseflamme, so findet man nach dem Erkalten des Tropfens die Oberfläche desselben theilweise oder gänzlich durch abgeschiedenes Kupfer duffroth gefärbt. Durch Reiben mit einem harten Körper tritt in den meisten Fällen auch der charakteristische Metallglanz unverkennbar hervor. Häufig, besonders wenn der Kupfergehalt des zu untersuchenden Glases nur gering ist, sind einzelne Stellen durchsichtig intensiv purpur gefärbt. Es ist das gleichfalls ein Beweis von der Gegenwart metallischen Kupfers, denn dieses ertheilt bekanntlich, als Metall vom Glase gelöst, demselben eine purpurrothe Farbe.

Diese scharfe Reaction wird beeinträchtigt oder gänzlich verdeckt, wenn das zu untersuchende Glas Bleiorxyd in geringer oder größerer Menge enthält. Die dann unter den gleichen Verhältnissen eintretende Schwärzung der Oberfläche kann die Kupferfarbe für das Auge zum Verschwinden bringen. In vielen Fällen gelingt es aber, besonders wenn die Probe längere Zeit erhitzt wurde, durch Reiben der Oberfläche mit einem harten Gegenstande (Achat) an einzelnen Punkten den Kupferglanz deutlich zum Vorschein zu bringen. Immerhin aber entbehrt der Nachweis des Kupfers in bleihaltigen Glasflüssen nach der besprochenen Methode der gewünschten Schärfe und Zuverlässigkeit.

An Stelle des Erhitzens der Glasprobe in der directen Gebläseflamme kann dieses auch im Glasrohr im Leuchtgas- oder Wasserstoffstromen vorgenommen werden. Die Abscheidung des Kupfers erstreckt sich dann gleichmäßig über die ganze Oberfläche oder diese nimmt bei geringem Kupfergehalte eine intensiv rothe Färbung an.

Durchsichtigroth werden Gläser durch Gold oder Kupfer gefärbt. Die hierher gehörenden Glasflüsse sind u. A. charakterisirt: daß sie von hoher Temperatur schnell erkaltet vollkommen farblos erscheinen und erst durch einen Anlaufproceß die ihnen eigenthümliche Färbung entwickeln. Ein nur wenig geübtes Auge wird bei durchsichtigen Gläsern der Art kaum im Zweifel sein, ob Gold- oder Kupferglas vorliegt, bei opaken Glasflüssen oder Emailen aber ist die Vorherbestimmung eine weit schwierigere.

Erhitzt man ein kleines Stückchen des auf Gold- oder Kupferfärbung zu untersuchenden Glases in einer Glasröhre vor dem Gebläse und zieht beides zusammen im weichen Zustande etwas aus, so ist nach dem Erkalten der Probe die vom Golde herrührende Rothfärbung noch unverändert wahrzunehmen, während die rothen Kupfergläser dann vollkommen farblos erscheinen.

Der Grund dieses differenten Verhaltens ist in dem Umstande zu suchen, daß die die Rothfärbung in Goldgläsern verursachende Aus-



scheidung zur Wiederauflösung der höchsten Weißgluth bedarf, während bei rothen Kupfergläsern eine niedrigere Temperatur schon hinreichend ist. Nach von anderer Seite gegebener Erklärung ist der Uebergang der rothen Farbe zur Farblosigkeit gleichbedeutend mit der Umwandlung der rothen Modification des Goldes und Kupfers in den gewöhnlichen Zustand.

Die gleichen Erscheinungen sind auch zu beobachten, wenn Stücker der zu untersuchenden Glasflüsse in der directen Gebläseflamme erhitzt werden. Da aber die hier in Betracht kommenden Gläser in den allermeisten Fällen stark bleihaltig sind, so stört die oberflächlich eintretende Schwärzung die Erscheinung um ein Geringses. Man thut daher besser, durch Umschließen der Probe mit einem Glasrohr den reducirenden Einfluß der directen Gebläseflamme fern zu halten. Eine Combination beider Methoden läßt natürlich mit Sicherheit erkennen, ob ein bleihaltiger Glasfluß vorliegt, oder ob derselbe frei von Blei ist.

\* \* \*

Zum Schlusse bemerke ich für diejenigen Leser, welche nach vorstehender Methode Untersuchungen anzustellen gedenken, daß die dazu nöthigen Apparate und Utensilien in zweckentsprechender Construction, ebenso wie auch eine Zusammenstellung von Proben verschieden zusammengesetzter Gläser, welche instructiv schon die vorerwähnten charakteristischen Reactionen zeigen, durch das Laboratorium für Glasindustrie des Verfassers zu beziehen sind.



**2231**

**508**